

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005014

International filing date: 18 March 2005 (18.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-159213  
Filing date: 28 May 2004 (28.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 5 月 2 8 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 5 9 2 1 3

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号  
J P 2 0 0 4 - 1 5 9 2 1 3  
The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

出 願 人  
Applicant(s): 株式会社ジャパンエナジー

2 0 0 5 年 4 月 2 0 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	PJ023014
【提出日】	平成16年 5月 28日
【あて先】	特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】	C10G 45/58 C10G 73/44
【発明者】	
【住所又は居所】	埼玉県戸田市新曽南三丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャパンエナ ジー内
【氏名】	小林 学
【特許出願人】	
【識別番号】	304003860
【氏名又は名称】	株式会社 ジャパンエナジー
【代理人】	
【識別番号】	100072051
【弁理士】	
【氏名又は名称】	杉村 興作
【選任した代理人】	
【識別番号】	100100125
【弁理士】	
【氏名又は名称】	高見 和明
【選任した代理人】	
【識別番号】	100101096
【弁理士】	
【氏名又は名称】	徳永 博
【選任した代理人】	
【識別番号】	100107227
【弁理士】	
【氏名又は名称】	藤谷 史朗
【選任した代理人】	
【識別番号】	100114292
【弁理士】	
【氏名又は名称】	来間 清志
【選任した代理人】	
【識別番号】	100124280
【弁理士】	
【氏名又は名称】	大山 健次郎
【選任した代理人】	
【識別番号】	100119530
【弁理士】	
【氏名又は名称】	富田 和幸
【電話番号】	03-3581-7282
【連絡先】	担当
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	074997
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1



【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

(1) 直鎖状炭化水素原料を第一の反応塔で水素化異性化反応する工程と、

(2) 前記水素化異性化反応で得られた生成油を、主としてノルマルパラフィンから構成される留分(留分 $\alpha$ )と主としてイソパラフィンから構成される留分(留分 $\beta$ )とに分離する工程と、

(3) 前記留分 $\alpha$ を第二の反応塔で水素化異性化反応し、該水素化異性化反応で得られた生成油(留分 $\gamma$ )と前記留分 $\beta$ とを混合する工程とを含むことを特徴とする潤滑油基油の製造方法。

【請求項 2】

前記第一の反応塔での水素化異性化反応における360℃以上の沸点を有する留分の減少率よりも前記第二の反応塔での水素化異性化反応における360℃以上の沸点を有する留分の減少率の方が低くなる反応条件で前記第二の反応塔での水素化異性化反応を行うことを特徴とする請求項1に記載の潤滑油基油の製造方法。

【請求項 3】

前記直鎖状炭化水素原料がフィッシャー・トロプシュ合成ワックスであることを特徴とする請求項1又は2に記載の潤滑油基油の製造方法。

【請求項 4】

前記フィッシャー・トロプシュ合成ワックスは、平均炭素数が25以上であることを特徴とする請求項3に記載の潤滑油基油の製造方法。

【請求項 5】

360℃以上の沸点を有する留分の減少率が50質量%以下となる反応条件で前記第一の反応塔での水素化異性化反応を行うことを特徴とする請求項1又は2に記載の潤滑油基油の製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 高品位潤滑油基油の効率的な製造方法

【技術分野】

【０００１】

本発明は、潤滑油基油の製造方法に関し、特に鎖状炭化水素原料を水素化異性化反応することによって潤滑油基油を製造するに際して、第一の反応塔で水素化異性化反応した後に、未反応のノルマルパラフィンとイソパラフィンとを分離し、分離されたノルマルパラフィンのみを第二の反応塔で更に水素化異性化反応することによって高い粘度指数を有する潤滑油基油を高収率で製造する方法に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

従来、石油精製工程、例えば、潤滑油製造工程の１つである溶剤脱ろう工程から得られるスラックワックスを水素化異性化することによって、粘度指数の高い潤滑油基油が得られることが知られている。

【０００３】

一方、一酸化炭素及び水素から触媒を用いて合成されるフィッシャー・トロプシュ合成ワックスは、硫黄分、窒素分、芳香族分等を含まないことから、該合成ワックスを原料として水素化異性化により製造された燃料油及び潤滑油基油が、昨今、大きな注目を集めている。特に、該合成ワックスを水素化異性化して得た油の潤滑油基油としての利用に関しては、モーターオイル市場の高品位化等を背景に注目が集まっている。

【０００４】

上記スラックワックスやフィッシャー・トロプシュ合成ワックス等の鎖状炭化水素を原料として潤滑油基油を製造する際には、潤滑油基油の低温流動性を十分に確保するために、通常、水素化異性化して得た生成油からノルマルパラフィンを除去する工程、すなわち脱ろう工程を行う（特許文献１参照）。従って、異性化反応が十分に進行してイソパラフィンの含有量が多くなる程、脱ろう工程での収率が向上する。

【０００５】

【特許文献１】 特公平６－６２９６０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

しかしながら、収率を向上させるために、異性化反応のシビアリティを上げると、異性化反応の進行と共に軽質分の生成量が増加してしまい、潤滑油基油の収率が大幅に低下するという問題がある。

【０００７】

また、一般に潤滑油基油の粘度指数は、パラフィン鎖の分岐が少ないほど高くなることが知られており、異性化反応のシビアリティを上げた場合、軽質分の増加と同時にイソパラフィンの異性化が過度に進行し、製造された潤滑油基油の粘度指数が低下するという問題もある。

【０００８】

ここで、潤滑油基油の収率を向上させる方策として、異性化反応を受けずに残存したノルマルパラフィンを原料に加えてリサイクルする方法が考えられるが、原料の鎖状炭化水素に比べ軽質化した残存パラフィンを鎖状炭化水素原料と同条件で異性化反応処理した場合、潤滑油基油の性状が低下するという問題がある。

【０００９】

そこで、本発明の目的は、上記従来技術の問題を解決し、高い粘度指数を有する潤滑油基油を高収率で製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、直鎖状炭化水素原料を一度

水素化異性化した後、得られた生成油中のノルマルパラフィンを分離し、該ノルマルパラフィンのみを再度異性化処理することにより、潤滑油基油の収率の向上と、潤滑油基油の粘度指数の向上とを同時に達成出来ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### 【0011】

即ち、本発明の潤滑油基油の製造方法は、

- (1) 直鎖状炭化水素原料を第一の反応塔で水素化異性化反応する工程と、
- (2) 前記水素化異性化反応で得られた生成油を、主としてノルマルパラフィンから構成される留分(留分 $\alpha$ )と主としてイソパラフィンから構成される留分(留分 $\beta$ )とに分離する工程と、
- (3) 前記留分 $\alpha$ を第二の反応塔で水素化異性化反応し、該水素化異性化反応で得られた生成油(留分 $\gamma$ )と前記留分 $\beta$ とを混合する工程とを含むことを特徴とする。

#### 【0012】

本発明の潤滑油基油製造方法の好適例においては、前記第一の反応塔での水素化異性化反応における360℃以上の沸点を有する留分の減少率よりも前記第二の反応塔での水素化異性化反応における360℃以上の沸点を有する留分の減少率の方が低くなる反応条件で前記第二の反応塔での水素化異性化反応を行う。通常、第一の反応塔に供給される直鎖状炭化水素原料よりも第二の反応塔に供給される留分 $\alpha$ の方が軽質化しているため、第二の反応塔における水素化異性化反応条件をマイルドにすることで、潤滑油基油の収率及び性能を更に向上させることができる。

#### 【0013】

本発明の潤滑油基油製造方法の他の好適例においては、前記直鎖状炭化水素原料がフィッシャー・トロプシュ合成ワックスである。該フィッシャー・トロプシュ合成ワックスは、上述のように硫黄分、窒素分、芳香族分等を含まないため、高品位な潤滑油基油を製造することができる。ここで、該フィッシャー・トロプシュ合成ワックスは、平均炭素数が25以上であるのが更に好ましい。

#### 【0014】

本発明の潤滑油基油製造方法の他の好適例においては、360℃以上の沸点を有する留分の減少率が50質量%以下となる反応条件で前記第一の反応塔での水素化異性化反応を行う。この場合、高性能な潤滑油基油が得られる。

#### 【発明の効果】

#### 【0015】

本発明によれば、直鎖状炭化水素からの潤滑油基油の製造において、直鎖状炭化水素を水素化異性化反応して得られる生成油からノルマルパラフィンを分離し、該分離されたノルマルパラフィンのみ二次的に異性化反応することにより、高い粘度指数を有する潤滑油基油を収率良く製造することができる。

#### 【0016】

特に、分離されたノルマルパラフィンは直鎖状炭化水素原料よりも軽質化しているため、第二反応塔での異性化反応を第一反応塔での異性化反応よりも過酷度の低い反応条件で行うことにより、潤滑油基油の収率及び性能を更に向上させることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0017】

以下に、本発明を図を参照しながら詳細に説明する。図1に本発明の潤滑油基油の製造方法の工程図の一例を示す。図示例の潤滑油基油の製造工程では、(1)工程で直鎖状炭化水素原料を第一の反応塔1Aに供給して水素化異性化反応し、(2)工程で(1)工程の水素化異性化反応で得られた生成油を、分離槽2で主としてノルマルパラフィンから構成される留分(留分 $\alpha$ )と主としてイソパラフィンから構成される留分(留分 $\beta$ )とに分離し、(3)工程で(2)工程で分離された留分 $\alpha$ を第二の反応塔1Bに供給して水素化異性化反応し、該第二の反応塔1Bにおける水素化異性化反応で得られた生成油(留分 $\gamma$ )と(2)工程で分離された留分 $\beta$ とを混合する。留分 $\gamma$ と留分 $\beta$ との混合物は、脱ロウ

反応塔 3 で脱ロウされた後、蒸留塔 4 で潤滑油基油と燃料油とに分離される。なお、図示例の製造方法は、留分 $\gamma$ 及び留分 $\beta$ の混合物の脱ロウ工程及び該脱ロウ工程で得られた生成油の蒸留工程を含むが、本発明の潤滑油基油の製造方法は、これら脱ロウ工程及び蒸留工程を含まなくてもよい。

#### 【0018】

〔直鎖状炭化水素原料〕

本発明者は、重質な鎖状炭化水素、特に重質なフィッシャー・トロプシュ合成ワックスを用いることにより、高性能な潤滑油基油を製造できることを見出している。従って、本発明の製造方法で用いる直鎖状炭化水素原料としては、予め蒸留等により原料油の軽質留分を除いたものが好ましく、具体的には、初留点が $300^{\circ}\text{C}$ 以上の原料が好ましく、初留点が $320^{\circ}\text{C}$ 以上の原料が特に好ましく、また、 $10\%$ 留出温度が $380^{\circ}\text{C}$ 以上の原料が好ましく、 $10\%$ 留出温度が $400^{\circ}\text{C}$ 以上の原料が特に好ましい。

#### 【0019】

上記直鎖状炭化水素原料中の直鎖状炭化水素含有量は、 $85$ 質量%以上が好ましく、 $95$ 質量%以上が特に好ましい。直鎖状炭化水素原料中の不純物含有量としては、硫黄分が $500\text{ppm}$ 以下であるのが好ましく、 $50\text{ppm}$ 以下であるのが特に好ましく、また、窒素分が $100\text{ppm}$ 以下であるのが好ましく、 $10\text{ppm}$ 以下であるのが特に好ましい。直鎖状炭化水素原料としては、上記の性状を有するものを好適に使用することができる。

#### 【0020】

上記直鎖状炭化水素原料としては、特にその種類を限定するものではないが、石油精製工程、例えば、潤滑油製造工程の1つである溶剤脱ろう工程から得られるスラックワックスや、フィッシャー・トロプシュ法により合成された合成ワックス、エチレンの重合により得られる $\alpha$ -オレフィン等を用いることができる。これらのワックスには様々な種類のものがあるが、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよく、スラックワックスと合成ワックスとを混合して用いてもよい。本発明の潤滑油基油製造方法においては、フィッシャー・トロプシュ法による合成ワックスを単独で用いるのが特に好ましい。また、該フィッシャー・トロプシュ合成ワックスは、平均炭素数が $25$ 以上であるのが更に好ましい。なお、フィッシャー・トロプシュ法とは、一酸化炭素と水素とを触媒を用いて反応させ、主に直鎖状炭化水素を合成する方法であり、また、少量ではあるがオレフィンやアルコール等を合成することもできる。

#### 【0021】

〔水素化異性化触媒〕

本発明の潤滑油基油製造方法における直鎖状炭化水素原料の水素化異性化方法としては、特に限定されるものではないが、固体水素化異性化触媒を用いて水素化異性化反応を行うのが好ましい。該水素化異性化反応に用いる水素化異性化触媒としては、モレキュラーシーブを含む担体に水素化活性金属を担持したものが好ましい。該水素化異性化触媒として、具体的には、特許第 $2901047$ 号公報に開示されているワックス異性化用触媒又は特表 $2002-523231$ 号公報に開示されている水素化分解触媒等を好適に用いることができる。なお、該水素化異性化においては、異性化反応と同時に、分解反応も進行する。

#### 【0022】

上記水素化異性化触媒の担体としては、シリカ、シリカアルミナ、モレキュラーシーブ等の固体酸性を示す無機多孔質酸化物からなる担体が好ましい。また、 $1\sim 80$ 質量%のシリカ、シリカアルミナ、モレキュラーシーブを、アルミナをバインダーとして成形された担体が更に好ましい。上記モレキュラーシーブとしては、長径 $6.5\sim 7.5\text{\AA}$ の細孔を有し、かつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が $50$ 以上である結晶性モレキュラーシーブが好ましい。上記シリカアルミナとしては、非晶質又は結晶質のものを用いることができるが、これらの中でも非晶質のものが好ましい。ここで、非晶質シリカアルミナにおけるシリカ／アルミナモル比は $3\sim 8$ の範囲が好ましい。なお、上記担体は、アルミニウム及びケイ



素の酸化物以外の成分を含まないのが好ましいが、マグネシア、ジルコニア、ボリア、カルシア等を含んでもよい。

#### 【0023】

上記細孔長径が $6.5 \sim 7.5 \text{ \AA}$ である結晶性モレキュラーシーブとしては、ゼオライトL、ゼオライトY、ゼオライト $\Omega$ 、モルデナイト、ゼオライト類似化合物であるシリコアルミノホスフェート・モレキュラーシーブ(SAPO)等を用いることができる。なお、ゼオライトYは、細孔径 $7.4 \text{ \AA}$ の細孔を有するものの、そのチャネル構造に起因した二次的な分解があるため、ゼオライトY以外のゼオライト及びゼオライト類似化合物が好ましい。

#### 【0024】

また、上記結晶性モレキュラーシーブとしては、酸性度を低くしたものをを用いるのが好ましく、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を50以上としたものをを用いるのが更に好ましい。結晶性モレキュラーシーブの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が50未満では、少量の添加であっても分解活性が高すぎて潤滑油基油留分の収率が低く、また、低い粘度指数の潤滑油基油しか得られなかったり、コーク等の堆積による触媒の失活が激しく、触媒寿命が短くなる。

#### 【0025】

上記結晶性モレキュラーシーブの形状としては、特に制限はないが、メジアン径が $100 \mu\text{m}$ 以下のものが好ましく、メジアン径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ のものが更に好ましい。

#### 【0026】

また、上記結晶性モレキュラーシーブのアルミナへの添加量は、 $1 \sim 80$ 質量%の範囲が好ましい。結晶性モレキュラーシーブの添加量が1質量%未満では、異性化活性が低く、また、 $80$ 質量%を超えると、分解活性が高くなり、異性化選択性が低くなる。なお、結晶性モレキュラーシーブの分子ふるい機能及び酸性度は、少量の添加であっても、上記範囲を満たす限り充分に発揮される。また、このように、アルミナへの結晶性モレキュラーシーブの添加量を比較的少量とすることで、水素化金属成分としての第8族卑金属及び第6A族金属の使用が可能になる。

#### 【0027】

上記担体に担持される金属としては、特に制限はないが、一般の水素化精製触媒に用いられる水素化金属成分である周期律表第8族金属及び第6A族金属、例えば、ニッケル、コバルト、モリブデン及びタングステン等のいずれか1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これら金属の担持量は、触媒に対する金属成分の合計量として、 $3 \sim 30$ 質量%の範囲が好ましく、 $10 \sim 20$ 質量%の範囲が特に好ましい。一般的に、触媒担体としてゼオライト等の結晶性モレキュラーシーブを用いる場合、結晶性モレキュラーシーブの酸性度と水素化金属成分の脱水素・水素化活性とをうまくバランスさせるには、高い水素化能を有する貴金属が必要であると考えられていたが、結晶性モレキュラーシーブをアルミナに $1 \sim 80$ 質量%の範囲で添加した担体においては、結晶性モレキュラーシーブが適切な細孔構造と酸性度を有している限り、担体全体としての酸性度が適度に弱められ、その結果、卑金属を担持しても異性化が速やかに進行する。なお、これらの金属成分と共に、その他の元素、例えば、リン等を担持してもよく、リン等の他の元素の担持量は $1 \sim 7$ 質量%の範囲が好ましい。

#### 【0028】

(直鎖状炭化水素原料油の一段目の水素化異性化)

本発明の製造方法で行う水素化異性化反応は、反応温度が $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 、特に $320 \sim 370^\circ\text{C}$ 、水素圧力が $1 \sim 20 \text{ MPa}$ 、特に $3 \sim 9 \text{ MPa}$ 、水素／オイル比が $100 \sim 2000 \text{ NL/L}$ 、特に $300 \sim 1500 \text{ NL/L}$ 、液空間速度(LHSV)が $0.3 \sim 5 \text{ hr}^{-1}$ の反応条件で行うことが好ましい。また、本発明者は、原料の鎖状炭化水素の転化率が低い場合、イソパラフィンの平均分岐数も低く、最終的に得られる潤滑油基油が高い性能を示すことを見出した。ここで、鎖状炭化水素原料の転化率は、 $360^\circ\text{C}$ 以上の沸点を有する留分の減少率により示され、具体的には $360^\circ\text{C}$ 以上の沸点を有する

留分の減少率が50質量%以下であるのが好ましく、40質量%以下であるのが更に好ましい。一段目の水素化異性化反応における360℃以上の沸点を有する留分の減少率が40質量%以下の場合、特に高性能な潤滑油基油が得られる。

#### 【0029】

なお、異性化反応の進行度を正確に評価するには、イソパラフィンとノルマルパラフィンとの比率だけでなく、イソパラフィンの分岐の程度まで考慮に入れる必要があるが、実際的には異性化と同時に進行する分解の程度で管理することができる。

#### 【0030】

〔ノルマルパラフィンとイソパラフィンとの分離〕

水素化異性化された生成油中には、ノルマルパラフィンとイソパラフィンとが混在する。本発明の潤滑油基油製造方法においては、イソパラフィンの分岐を最小限に抑制しながらノルマルパラフィンの異性化を進行させるために、生成油中のノルマルパラフィンとイソパラフィンの分離を行う。ここで、ノルマルパラフィンとイソパラフィンとの分離方法としては、特に制限はないが、例えば、溶剤脱ロウ法を用いることができる。溶剤脱ロウ法で重質ノルマルパラフィンを除去する際には、まず、水素化異性化された生成油100質量部に対してメチルエチルケトンとトルエンとの1:1質量比混合液400質量部を加え50℃に保温して十分に攪拌した後、-29℃まで冷却する。冷却されたスラリー状の液体を吸引ろ過し、得られた液体を減圧蒸留してメチルエチルケトン及びトルエンを除去することにより、ノルマルパラフィンを除去した留分を得ることができる。また、MFI構造のゼオライト膜等のメンブレンを用いた膜分離法で、ノルマルパラフィンとイソパラフィンとを分離してもよい。更に、尿素アダクト法（日鉦法）、モレックス法、TSF法、アイソシーブ法、エッソ法等の吸着分離法で、ノルマルパラフィンとイソパラフィンとを分離してもよい。

#### 【0031】

〔直鎖状炭化水素原料油の二段目の水素化異性化〕

二段目の水素化異性化反応も一段目と同様にして行うことができ、具体的には、反応温度が300～400℃、特に310～350℃、水素圧力が1～20MPa、特に3～9MPa、水素／オイル比が100～2000NL/L、特に300～1500NL/L、液空間速度（LHSV）が0.3～5hr<sup>-1</sup>の反応条件で行うのが好ましい。ここで、二段目の反応塔に供給されるノルマルパラフィンが一段目の反応塔に供給される直鎖状炭化水素原料よりも軽質化していることを考慮し、一段目の水素化異性化反応よりもマイルドな条件で二段目の水素化異性化反応を行うのが好ましい。

#### 【0032】

〔残存ワックス分の脱ロウ〕

生成油中に残存するワックス分は潤滑油基油の流動点を悪化させるため、脱ロウ処理により該残存ワックス分を除去するのが好ましい。ここで、脱ロウ方法としては、溶剤脱ロウ法、脱ロウ触媒を用いる接触脱ロウ法を用いることができる。

#### 【0033】

上記溶剤脱ロウ法でワックス分を除去する場合、まず、生成油100質量部に対してメチルエチルケトンとトルエンとの1:1質量比混合液400質量部を加え、50℃に保温して十分に攪拌した後、-29℃まで冷却する。冷却されたスラリー状の液体を吸引ろ過し、得られた液体を減圧蒸留してメチルエチルケトン及びトルエンを除去することにより、ワックス分（ノルマルパラフィン）を除去した留分を得ることができる。

#### 【0034】

上記接触脱ロウでワックス分を除去する場合、水素気流下でモレキュラーシーブを含有する触媒を用いるのが好ましい。該モレキュラーシーブとしては、特に制限はないが、MFI型のゼオライトが好ましい。該MFI型のゼオライトは、0.56nm×0.53nmの直線状の細孔及び0.55nm×0.51nmのジグザグの細孔を有し、ノルマルパラフィンが選択的に細孔内に拡散するため、高い脱ロウ反応性を示す【I.E. Maxwell, Catal. Today 1: 385-413 (1987)】。

【0035】

〔潤滑油留分の分留〕

脱ロウ処理された油を、TBP蒸留することより特定の沸点以上の留分を分留した潤滑油基油を得ることができる。分留するカット温度は、任意に決定することができるが、通常350～400℃の範囲で選択される。また、蒸留で分離された潤滑油基油以外の留分は、例えば、燃料油等として用いることができる。

【0036】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0037】

(実施例1)

〔原料に用いたフィッシャー・トロプシュ合成ワックス〕

原料ワックスAは、フィッシャー・トロプシュ合成により製造されたパラフィンを分留することで得られたSMDS (Shell Middle Distillate Synthesis) 製SX-60Mである。原料ワックスAの主な性状を表1に示す。

【0038】

【表1】

		原料ワックスA 注：SX-60M	
密度 (15℃)		g/cm <sup>3</sup>	0.817
硫黄分		質量ppm	<1
窒素分		質量ppm	<1
ノルマルパラフィン Total		質量%	89.1
C11-C20		質量%	0.8
C21-C30		質量%	31.6
C31-C40		質量%	49.5
C41-C50		質量%	7.1
C51-C60		質量%	0.1
蒸留性状	初留点 (IBP)	℃	343.0
(ASTM D-2887)	10%留出温度	℃	401.0
	50%留出温度	℃	474.0
	90%留出温度	℃	524.5
	FBP	℃	580.5
平均炭素数		個	32.6

【0039】

〔フィッシャー・トロプシュ合成ワックス異性化用触媒〕

アルミナ粉2000g及び市販のシリカゲル250gを混練機に入れ、解膠剤として3.5%濃度の硝酸水溶液1リットルを添加して30分間混練し、これに市販のモルデナイト (ゼオライト細孔長径7.0Å、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のモル比=210) 40gを添加し、さらに30分間混練した。この混練物を1.4mmφの孔のダイスを有する押出成形機で円柱状に成形し、130℃で一晩乾燥した。得られた乾燥物を、ロータリーキルンを用いて6

0 0℃で1時間焼成し、触媒担体Bを得た。

#### 【0 0 4 0】

この担体B 1 5 0 gに、モリブデン酸アンモニウム4 6 . 5 g、硝酸ニッケル六水和物4 1 . 8 g、リン酸溶液1 9 . 6 gを含む含浸液を用いてモリブデン、ニッケル、リンを含浸した。これを1 3 0℃で一晩乾燥した後、ロータリーキルンを用いて5 0 0℃で3 0分間焼成して触媒Cを得た。

#### 【0 0 4 1】

〔フィッシャー・トロプシュ合成ワックスの一段目の水素化異性化〕

1 0～1 4メッシュに整粒した触媒Cを1 0 0 c c量り取り、長さ1 2 6 0 c m、内径2 5 c mの固定床流通式反応器に充填した。次に、反応器の温度を3 0 0℃に設定した状態で、二硫化炭素を1容量%添加した脱硫軽油を反応器に2 4時間流通させることにより触媒の予備硫化を行い、その後に水素気流下で原料ワックスAを通油してフィッシャー・トロプシュ合成ワックスの分解反応を行った。

#### 【0 0 4 2】

なお、反応に用いた水素ガスは、純度9 9 . 9 9容量%で、水分が0 . 5質量p p m以下で、他の不純物として、硫黄化合物の濃度が硫黄換算で1質量p p m以下、窒素化合物の濃度が窒素換算で0 . 1質量p p m以下、水以外の酸素化合物の濃度が酸素換算で0 . 1質量p p m以下、塩素化合物の濃度が塩素換算で0 . 1質量p p m以下であった。

#### 【0 0 4 3】

原料ワックスAの分解反応は、反応温度：3 5 5℃、反応圧力（ゲージ圧）：5 MP a、L H S V：0 . 4 4 / h r、水素／油比（H<sub>2</sub>／O i l）：1 5 0 0 N L / Lの条件で行った。通油開始後4 8時間以上を経て、十分に分解反応活性が安定したことを確認した後に生成油を収集し、生成油Dを得た。生成油Dについては、蒸留ガスクロ法により蒸留性状を評価し、3 6 0℃以上の沸点を有する留分の減少率を算出した。算出された生成油Dの3 6 0℃以上の沸点を有する留分の減少率は2 8 . 0質量%であった。また、生成油Dの3 6 0℃以上の沸点を有する留分の平均炭素数は2 9 . 1であった。

#### 【0 0 4 4】

〔生成油中のノルマルパラフィンの分離〕

採取された生成油D 1 0 0質量部に対してメチルエチルケトンとトルエンの1：1質量比混合液4 0 0質量部を加え、5 0℃に保温して十分に攪拌した後、－2 9℃まで冷却した。冷却されたスラリー状の液体を吸引ろ過し、得られた液体を減圧蒸留してメチルエチルケトン及びトルエンを除去することにより、脱ロウ油Eを得た。また、吸引ろ過により残存した固形物についても減圧蒸留によりメチルエチルケトン及びトルエンを除去し、ノルマルパラフィンFを得た。

#### 【0 0 4 5】

〔フィッシャー・トロプシュ合成ワックスの二段目の水素化異性化〕

分離されたノルマルパラフィンFを原料として、反応温度：3 4 0℃、反応圧力（ゲージ圧）：5 MP a、L H S V：0 . 4 4 / h r、水素／油比（H<sub>2</sub>／O i l）：1 5 0 0 N L / Lの条件で水素化異性化反応を行い、生成油Gを得た。生成油Gについては、蒸留ガスクロ法により蒸留性状を評価し、3 6 0℃以上の沸点を有する留分の減少率を算出した。算出された生成油Gの3 6 0℃以上の沸点を有する留分の減少率は1 4 . 3質量%であった。

#### 【0 0 4 6】

〔生成油中のノルマルパラフィンの脱ロウ〕

採取された脱ロウ油Eと生成油Gとを混合し、混合油Hとした。混合油H 1 0 0質量部に対してメチルエチルケトンとトルエンの1：1質量比混合液4 0 0質量部を加え、5 0℃に保温して十分に攪拌した後、－2 9℃まで冷却した。冷却されたスラリー状の液体を吸引ろ過し、得られた液体を減圧蒸留してメチルエチルケトン及びトルエンを除去することにより、脱ロウ油Iを得た。

#### 【0 0 4 7】

〔生成油の分留〕

脱ロウ油 I を T B P 蒸留装置により分留し、360℃以上の沸点留分を有する潤滑油基油 J を得た。原料ワックス A を 100 質量%としたときの潤滑油基油 J の収率は 56.0 %であった。

【0048】

〔潤滑油基油 J の性状分析〕

潤滑油基油 J の 40℃、100℃における動粘度、流動点の測定を行い、更に動粘度の測定結果から粘度指数を算出した。結果を表 2 に示す。

【0049】

【表 2】

	単位	潤滑油基油 J
40℃粘度	mm <sup>2</sup> /s	17.10
100℃粘度	mm <sup>2</sup> /s	4.171
粘度指数	—	154
流動点	℃	−15
潤滑油基油の収率	質量%	56.0

【0050】

〔比較例 1〕

〔原料に用いたフィッシャー・トロプシュ合成ワックスと異性化触媒〕

実施例 1 に用いたのと同じ原料ワックス A、触媒 C を用いて異性化反応を行った。

【0051】

〔潤滑油基油の製造〕

実施例 1 の一段目の水素化異性化反応と全く同じ条件で水素化異性化を行い、生成油 K を得た。生成油 K の蒸留ガスクロ分析結果から算出した 360℃以上の沸点を有する留分の減少率は 9.6 質量%であった。また、採取された生成油 K を、実施例 1 と同じ方法で脱ロウして脱ロウ油 L を得た。更に、脱ロウ油 L から T B P 蒸留装置により 360℃以上の沸点留分を有する留分を分留し、潤滑油基油 M を得た。

【0052】

〔潤滑油基油 M の性状分析〕

潤滑油基油 M に関し、実施例 1 と同じ項目について分析した結果を表 3 に示す。

【0053】

【表 3】

	単位	潤滑油基油 M
40℃粘度	mm <sup>2</sup> /s	17.57
100℃粘度	mm <sup>2</sup> /s	4.289
粘度指数	—	159
流動点	℃	−15
潤滑油基油の収率	質量%	29.6

【0054】

〔比較例 2〕

〔原料に用いたフィッシャー・トロプシュ合成ワックスと異性化触媒〕

実施例 1 に用いたのと同じ原料ワックス A、触媒 C を用いて異性化反応を行った。

【0055】

〔潤滑油基油の製造〕

LHSV を  $0.33/\text{hr}$  にした以外は実施例 1 と全く同じ条件で水素化異性化を行い、生成油 N を得た。生成油 N の蒸留ガスクロ分析結果から算出した  $360^{\circ}\text{C}$  以上の沸点を有する留分の減少率は  $46.6$  質量%であった。また、採取された生成油 N を、実施例 1 と同じ方法で脱ロウして脱ロウ油 O を得た。更に、脱ロウ油 O から TBP 蒸留装置により  $360^{\circ}\text{C}$  以上の沸点留分を有する留分を分留し、潤滑油基油 P を得た。

【0056】

〔潤滑油基油 P の評価〕

潤滑油基油 P に関し、実施例 1 と同じ項目について分析した結果を表 4 に示す。なお、潤滑油基油 P は、平均炭素数が  $28.2$  で、平均分岐数が  $2.74$  個/1 分子であった。

【0057】

【表 4】

	単位	潤滑油基油 P
40℃粘度	$\text{mm}^2/\text{s}$	16.86
100℃粘度	$\text{mm}^2/\text{s}$	3.980
粘度指数	—	137
流動点	℃	2.5
潤滑油基油の収率	質量%	50.5

【0058】

表 3 の比較例 1 から明らかなように、水素化異性化反応を一段で行い、且つ水素化異性化反応のシビアリティを低くした場合、得られる潤滑油基油は、粘度指数が十分高いものの、収率が低いことが分る。

【0059】

また、表 4 の比較例 2 から明らかなように、水素化異性化反応を一段で行い、且つ水素化異性化反応のシビアリティを高くした場合、得られる潤滑油基油は、収率が高いものの、粘度指数が低いことが分る。

【0060】

これに対し、表 2 の実施例 1 から明らかなように、本発明の製造方法により、水素化異性化反応を二段で行った場合、得られる潤滑油基油は、粘度指数が十分高く、収率も十分に高かった。

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明により、フィッシャー・トロプシュ合成ワックス等の直鎖状炭化水素を原料として高品質な潤滑油基油を高い収率で製造することが可能になる。また、フィッシャー・トロプシュ合成ワックスを用いて製造された潤滑油基油は、硫黄分、芳香族等の環境汚染物質を含まないことから、高い性能と環境負荷低減とを両立しており、今後大きな需要が見込まれる。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図 1】 本発明の潤滑油基油の製造方法の工程図の一例である。

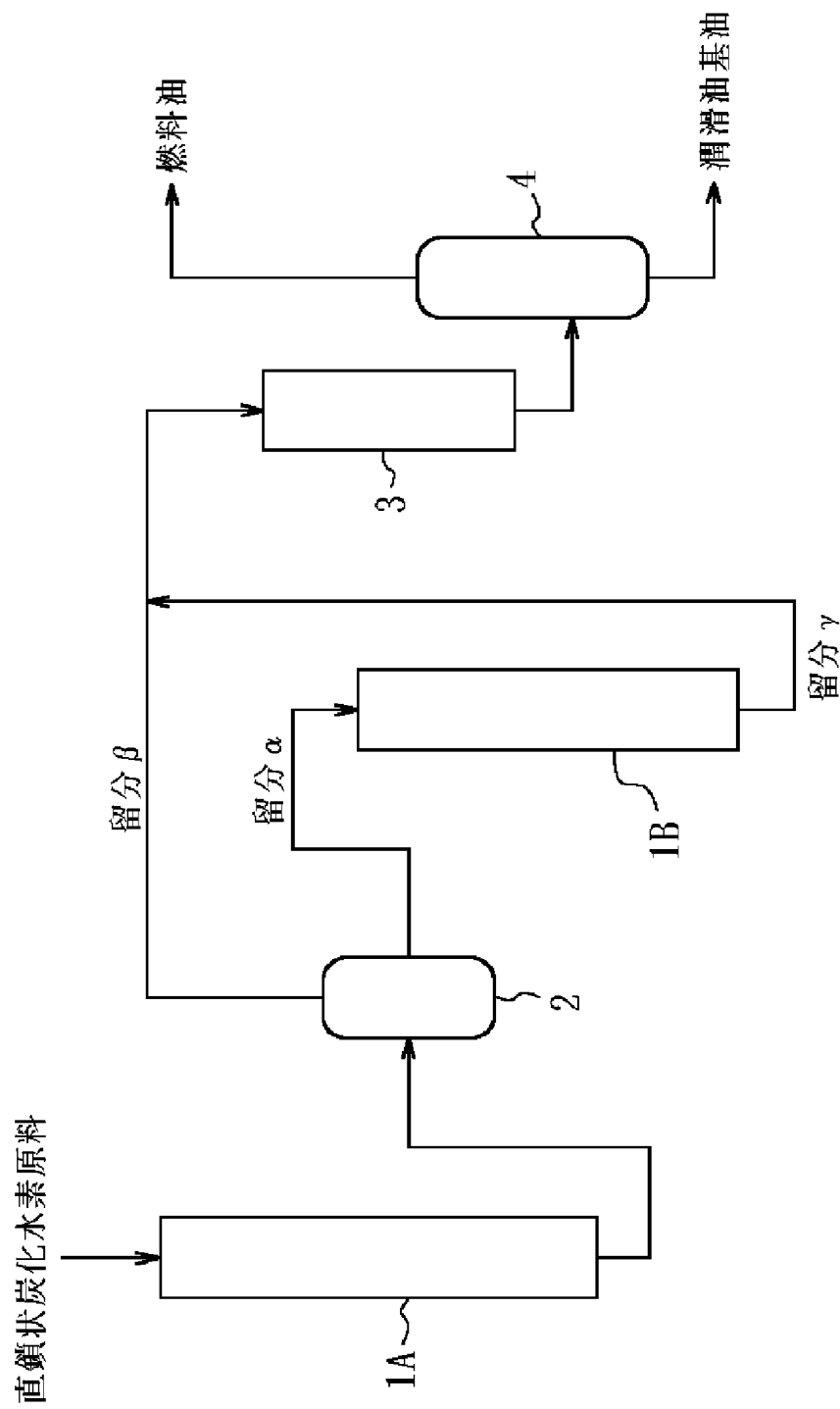
【符号の説明】

【0063】

1 A 第一の反応塔

1 B 第二の反応塔

- 2 分離槽
- 3 脱ロウ反応塔
- 4 蒸留塔





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い粘度指数を有する潤滑油基油を高収率で製造する方法を提供する。

【解決手段】 (1) 直鎖状炭化水素原料を第一の反応塔で水素化異性化反応する工程と、  
(2) 前記水素化異性化反応で得られた生成油を、主としてノルマルパラフィンから構成される留分(留分 $\alpha$ )と主としてイソパラフィンから構成される留分(留分 $\beta$ )とに分離する工程と、(3) 前記留分 $\alpha$ を第二の反応塔で水素化異性化反応し、該水素化異性化反応で得られた生成油(留分 $\gamma$ )と前記留分 $\beta$ とを混合する工程とを行い、潤滑油基油を製造する。

【選択図】 図 1

## 出願人履歴

3 0 4 0 0 3 8 6 0

20040127

新規登録

東京都港区虎ノ門二丁目 1 0 番 1 号

株式会社ジャパンエナジー